

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2003-529011

(P2003-529011A)

(43)公表日 平成15年9月30日 (2003.9.30)

(51)Int.Cl.

F 01 N 3/08  
B 01 D 53/34  
53/56  
53/74  
53/94

識別記号

ZAB

F I

F 01 N 3/08  
3/00  
3/20  
3/24

テマコード (参考)  
B 2 G 0 4 2  
G 2 G 0 5 4  
C 3 G 0 8 4  
R 3 G 0 9 1  
S 3 G 0 9 2

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 35 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2001-501869(P2001-501869)  
(86) (22)出願日 平成12年6月6日(2000.6.6)  
(85)翻訳文提出日 平成13年12月10日(2001.12.10)  
(86)国際出願番号 PCT/US00/40111  
(87)国際公開番号 WO00/075643  
(87)国際公開日 平成12年12月14日(2000.12.14)  
(31)優先権主張番号 09/328,809  
(32)優先日 平成11年6月9日(1999.6.9)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 クリーン ディーゼル テクノロジーズ  
インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国コネチカット州 06901-  
3522 スタムフォード アトランティック  
ストリート 300, スーツ 702  
(72)発明者 パンクス, ロドニー ホワード  
アメリカ合衆国イリノイ州 60563 ナバ  
ービル ホワイトリー ロード 1597  
(72)発明者 デュビン, レオナード  
アメリカ合衆国イリノイ州 60077 スコ  
ーキー アーカディア 5217  
(74)代理人 弁理士 斎藤 武彦 (外1名)

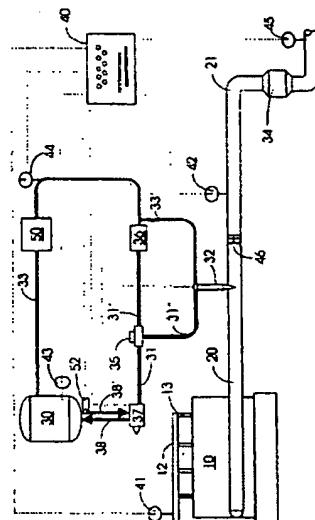
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 選択的接触還元による、エンジンからのNO<sub>x</sub>排気の減少を保証するための方法及び組成物

(57)【要約】

【課題】 希薄混合気燃焼内燃機関(10)からのNO<sub>x</sub>の放出を減少させるための信頼性のあるSCRシステムを提供する。

【解決手段】 このシステムは、尿素又は他のNO<sub>x</sub>還元試薬(30)の適切な使用を保証するための化学的標識試薬を使用する。標識試薬を検出し、NO<sub>x</sub>還元試薬(30)を証明するために、試薬品質センサー(52)が設けられている。センサー(52)は、望ましくは、適正なNO<sub>x</sub>還元試薬供給速度を保証するための供給速度を決定し、そうして不足供給又は過剰供給を防止するために使用することができ、そして空のタンク又は詰まった供給ラインに起因する供給の破壊を警告することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 NO<sub>x</sub> 還元システムに於ける予め規定された品質の NO<sub>x</sub> 還元試薬の存在の保証方法であって、

少なくとも 1 種の蛍光トレーサーの存在のための試薬溶液を試験すること、  
化学トレーサーの存在を表すセンサー信号を発生すること、  
このセンサー信号を参照値と比較すること、この比較の結果を表す制御信号を  
発生すること並びに制御信号に応答して尿素溶液の流量を制御することを含む  
方法。

【請求項 2】 試薬のレベルのような他のパラメーターを、蛍光光度法、物  
理的手段及び／又は化学的手段によりモニターすることもでき、そして制御を容  
易にするために使用することができる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 尿素溶液の品質が試験に不合格であった場合、欠陥のある溶  
液での運転を防止するために試薬インジェクターを閉じる、請求項 1 記載の方法  
。

【請求項 4】 エンジン又は他の制御システムが、オペレーターに警告を与  
えることができ、好ましくは、試薬を使用することなく、例えば、排気ガス再循  
環、エンジンタイミング又はより少ない出力を出すように軽減することにより、  
エンジン運転を、低い NO<sub>x</sub> レベルを維持するように制御する、請求項 3 記載の  
方法。

【請求項 5】 システムが、好ましくは、オペレーターに出力の潜在的低下  
を警告し、オペレーターは、正常な運転を再開する前に、試薬を標準試薬で置き  
換えることを要求される、請求項 3 記載の方法。

【請求項 7】 NO<sub>x</sub> 還元システムに於ける予め規定された品質の NO<sub>x</sub> 還  
元試薬の適正な供給の保証方法であって、

少なくとも 1 種の蛍光トレーサーの存在のための試薬溶液を試験すること、  
化学トレーサーの濃度を表すセンサー信号を発生すること、  
このセンサー信号を参照値と比較すること、  
この比較の結果を表す制御信号を発生すること並びに制御信号に応答して尿素  
溶液の流量を制御することを含む方法。

【請求項8】 試薬のレベルのような他のパラメーターを、蛍光光度法、物理的手段及び／又は化学的手段によりモニターすることもでき、そして制御を容易にするために使用することができる、請求項7記載の方法。

【請求項9】 尿素溶液の品質が試験に不合格であった場合、欠陥のある溶液での運転を防止するために試薬インジェクターを閉じる、請求項7記載の方法。

【請求項10】 エンジン又は他の制御システムが、オペレーターに警告を与えることができ、好ましくは、試薬を使用することなく、例えば、排気ガス再循環、エンジンタイミング又はより少ない出力を出すように軽減することにより、エンジン運転を、低いNO<sub>x</sub>レベルを維持するように制御する、請求項9記載の方法。

【請求項11】 システムが、好ましくは、オペレーターに出力の潜在的低下を警告し、オペレーターは、正常な運転を再開する前に、試薬を標準試薬で置き換えることを要求される、請求項9記載の方法。

【請求項12】 NO<sub>x</sub>還元システムに於ける予め規定された品質のNO<sub>x</sub>還元試薬の存在の保証装置であって、

規定された波長範囲内の放射線源を含むNO<sub>x</sub>還元試薬品質センサー、NO<sub>x</sub>還元試薬を、SCR反応器を含む排気システムに供給するための供給手段及び

NO<sub>x</sub>還元試薬の供給を制御するための、該品質センサーに応答する制御手段を含む装置。

【請求項13】 NO<sub>x</sub>還元システムに於ける予め規定された品質のNO<sub>x</sub>還元試薬の存在を保証するための組成物であって、

NO<sub>x</sub>還元のために有効な試薬及び  
規定された波長範囲内の放射線に付されたとき蛍光発光する化学トレーサーを含む組成物。

【請求項14】 また、この組成物が、使用する特別の触媒のための汚染物質を含有しないことを保証するために、特別の触媒メーカーによって設計された化学トレーサーを含む、請求項13記載の組成物。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、希薄混合気燃焼内燃機関、特に自動車エンジンからのNO<sub>x</sub>排気を減少させるための選択的接触還元（SCR）システムの信頼性を改良することに関する。

**【0002】****【従来の技術】**

ディーゼルエンジン及び希薄混合気燃焼ガソリンエンジンは、燃料経済性に於いて利点をもたらすが、正常運転時にNO<sub>x</sub>及び微粒子の両方を発生する。主測定（燃焼工程自体、例えば、排気ガス循環及びエンジンタイミング調節に影響を与える作用）を、一方を減少させるように行うとき、通常、他方が増加する。それで、微粒子からの汚染を減少させ、良好な燃料経済性を得るために選択された燃焼条件は、NO<sub>x</sub>を増加させる傾向がある。

**【0003】**

現在の及び提案中の規則は、メーカーに、良好な燃料経済性を達成し、微粒子及びNO<sub>x</sub>を減少させるように要求している。希薄混合気燃焼エンジンは、燃料経済性目的を達成するために必要であろうが、排気中の酸素の高い濃度によって、典型的な排気ガス触媒システムは、NO<sub>x</sub>を減少させるためには無力になる。

**【0004】**

SCR（選択的接触還元）は、触媒の存在下でNO<sub>x</sub>を選択的に還元するためのその能力のために、経済的に使用できる試薬を利用している。これは、固定源からのNO<sub>x</sub>排気を減少するために長年に亘って利用されてきたが、移動源のための強い候補になりつつある。しかしながら、この技術の広範囲の採用に対する一つの可能性のあるハードルは、規制の観点から、このシステムが有効に作動することを保証する幾つかの手段が存在しなくてはならないことである。他のハードルは、連続的且つリアルタイムの基準でNO<sub>x</sub>排気を測定することが可能でないと言う事実である。

**【0005】**

自動車ディーゼルエンジン及びその他の希薄混合気燃焼エンジンのための、SCRに付随する規制の及び実際的なハードルに対する有効な回答についての現在の必要性が存在する。

#### 【0006】

ディーゼルエンジンからのNO<sub>x</sub>排気を制限するためにSCR触媒が使用される場合、アンモニアの危険が処理されなくてはならず又は触媒汚染の危険が満足できるように処理されなくてはならない。アンモニアに付随する安全問題に取り組むために、尿素水溶液又は他の液体試薬が提案されてきた。これに関して、R. J. Hultermann; 「尿素の注入を使用する、ディーゼルエンジンからのNO<sub>x</sub>の選択的接触還元(A Selective Catalytic Reduction Of NO<sub>x</sub> from Diesel Engines Using Injection Of Urea)」; 博士論文1995年9月; SAE論文第970185号、標題「低排気高馬力ディーゼルエンジン用の尿素脱NO<sub>x</sub>触媒の過渡的性能(Transient Performance of a Urea DeNO<sub>x</sub> Catalyst for Low Emissions Heavy-Duty Diesel Engines)」; Hugらへの米国特許第5,431,893号; WO第97/01387号及びヨーロッパ特許出願第487、886 A1号を参照。これらの文献及び下記に引用するものは、それらの全部を参照してここに組み込まれる。

#### 【0007】

特に移動源についての、これらの文献による注意点のそれぞれは、広範囲の採用が可能な商業的SCRシステムを開発する際に考慮に入れなくてはならない。更に、規制の観点から、主として、触媒に有効なNO<sub>x</sub>還元剤が備えられていることをどのようにして保証できるかの問題点が存在する。この試薬は金がかかり、オペレーターにとって、低コストの規制に従わない試薬を使用するか又は必要なとき再充填しないことの動機が常に存在するであろう。

#### 【0008】

当該技術分野では、SCR方法に於いて尿素又は他の有効な試薬を含む認可されたNO<sub>x</sub>還元試薬の使用を保証する方法、装置及び組成物の開発が待望されて

いる。

#### 【0009】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、内燃機関からのNO<sub>x</sub>排気を減少させるための信頼性のあるSCRシステムを提供することである。

#### 【0010】

本発明の更に他の及び一層特別の目的は、有効に防止しないまでも、オペレーターが挫折するのを強く止めさせるSCRシステムに於ける尿素の使用を可能にすることである。

#### 【0011】

本発明の一つの実施形態の更に他の及びなお一層特別の目的は、オペレーターが挫折するのを強く止めさせるか又は防止し、エンジン管理システム(EMS)との一体化を可能にするSCRシステムに於ける尿素の使用を可能にすることである。

#### 【0012】

本発明の更に他の特別の目的は、尿素溶液の品質をモニターし、維持するための簡単な機械的装置を提供することである。

#### 【0013】

本発明の更に他の特別の目的は、試薬品質の衰退を感じし、代わりのNO<sub>x</sub>制御方策に切り替えて、連続的NO<sub>x</sub>還元を保証する制御システムを提供することである。

#### 【0014】

本発明の更に他の目的は、尿素溶液のために特別に設計されていながら、アルコール等々のような炭化水素液体を含む、尿素以外のNO<sub>x</sub>還元試薬のために同様の利点で使用することができるシステムを提供することである。

#### 【0015】

本発明の更に他の目的は、望ましくは、適正なNO<sub>x</sub>還元試薬供給速度を保証するための供給速度を決定し、そうして不足供給又は過剰供給を防止するために使用することができ、そして空のタンク又は詰まった供給ラインに起因する供給

の破壊を警告することができるシステムを提供することである。

#### 【0016】

本発明の更に他の目的は、新規な配置で蛍光光度法の技術を物理的及び／又は化学的試験と組み合わせて、NO<sub>x</sub>制御回避での試みを検出し、好ましくは自発的服従のための適切な動機を与えながら、このようなことを防止することにより、上記の及び他の目的を達成するシステムを提供することである。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

これらの及びその他の目的は、NO<sub>x</sub>還元SCRシステムの信頼性を保証するための改良された方法、組成物及び装置を提供する本発明によって達成される。

#### 【0018】

本発明は、NO<sub>x</sub>還元システムに於ける予め規定された品質のNO<sub>x</sub>還元試薬の存在の保証方法であって、少なくとも1種の蛍光トレーサーの存在及び／又は濃度のための試薬溶液を試験すること、化学トレーサーの存在を表すセンサー信号を発生すること、このセンサー信号を参照値と比較すること、この比較の結果を表す制御信号を発生すること並びに制御信号に応答して尿素溶液の流量を制御することを含む方法を提供する。

#### 【0019】

試薬のレベルのような他のパラメーターを、蛍光光度法、物理的手段及び／又は化学的手段によりモニターすることもでき、制御を容易にするために使用することができる。

#### 【0020】

好ましい実施形態に於いて、尿素溶液の品質が試験に合格しない場合、非服従溶液による運転を防止するためにインジェクターが閉じられる。この方式で、エンジン又は他の制御システムは、オペレーターに警告を与えることができ、好ましくは、試薬を使用することなく、例えば、排気ガス再循環、エンジンタイミング又はより少ない出力を出すように軽減することにより、エンジン運転を、低いNO<sub>x</sub>レベルを維持するように制御するであろう。このシステムは、好ましくは、オペレーターに出力の潜在的低下を警告し、オペレーターは、正常な運転を再

開する前に、試薬を標準試薬で置き換えることを要求されるであろう。

#### 【0021】

一つの実施形態に於ける装置には、規定された波長範囲内の放射線源を含むNO<sub>x</sub>還元試薬品質センサー、NO<sub>x</sub>還元試薬を、SCR反応器を含む排気システムに供給するための供給手段及びNO<sub>x</sub>還元試薬の供給を制御するための、該品質センサーに応答する制御手段が含まれる。

#### 【0022】

本発明に従った組成物には、NO<sub>x</sub>還元のために有効な試薬及び規定された波長範囲内の放射線に付されたとき蛍光発光する化学トレーサーが含まれる。好ましい実施形態に於いて、この組成物は、また、この組成物が、使用する特別の触媒のための汚染物質を含有しないことを保証するために、特別の触媒メーカーによって設計された化学トレーサーを与えるであろう。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の態様】

この説明に於いて、用語「エンジン」は、広い意味で、液体又は気体炭化水素燃料を燃焼させて、例えば、機械的又は電気的エネルギーに直接的に又は間接的に転換するための熱を与える、全ての燃焼機を含むように意味される。オットー、ディーゼル及びタービン型の内燃機関並びにバーナー及び炉が含まれ、本発明から利益を受ける。しかしながら、ディーゼルエンジン及び希薄混合気燃焼エンジンで、信頼性のあるNO<sub>x</sub>還元の成功した達成の問題点及び利点が非常に強調されるので、これらのエンジンは、この説明を通して実施例の目的のために使用される。固定及び移動エンジンが意図される。

#### 【0024】

この説明に於いて、用語「希薄混合気燃焼エンジン」は、炭化水素燃料の化学量論的（又は、化学的に正確な）燃焼のために必要な量よりも大きい入口酸素濃度、例えば、少なくとも1重量%過剰の酸素で運転することができるエンジンを含めるように意味される。

#### 【0025】

用語「ディーゼルエンジン」は、移動（船舶用を含む）及び固定動力装置の両

方のための、1サイクル当たり2行程、1サイクル当たり4行程及びロータリーモータ型の全ての圧縮点火エンジンを含めるように意味される。

【0026】

用語「炭化水素燃料」は、「留出物燃料」又は「石油」から製造されたこれらの燃料の全てを含めるように意味される。ガソリン、ジェット燃料、ディーゼル燃料及び種々の他の留出物燃料が含まれる。用語「留出物燃料」は、石油又は石油留分及び残油の蒸留によって製造されたこれらの製品の全てを意味する。用語「石油」は、その通常の意味で、この用語の意味内に通常含まれる原料に無関係の、炭化水素材料を含む、粘度に無関係のこれらの材料の全てを含めるように意味され、これは化石燃料から回収され、特に、気体状燃料、例えば、メタン、プロパン、ブタン等々を含む。

【0027】

用語「ディーゼル燃料」は、ASTMディーゼル燃料又はその他の定義に適合するディーゼル燃料を含む「留出物燃料」を意味し、これらは全部が留出物からなっていなくて、アルコール、エーテル、有機ニトロ化合物等々（例えば、メタノール、エタノール、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ニトロメタン）を含んでいてよい。また、トウモロコシ、ムラサキウマゴヤシ、貞岩及び石炭のような植物又は鉱物資源から誘導されるエマルジョン及び液体燃料も、本発明の範囲内である。これらの燃料には、また、染料、セタン改質剤、2、6-ジテルトープチル-4-メチルフェノールのような酸化防止剤、腐食防止剤、アルキル化コハク酸及び無水物のような錆抑制剤、細菌発育抑制剤、ゴム抑制剤（gum inhibitor）、金属失活剤、上部シリンダー滑剤、凍結防止剤等々を含む、当業者に公知である他の添加剤が含有されていてもよい。

【0028】

用語「NO<sub>x</sub>還元試薬」は、この目的のために有効であるもの、特に、液体形で貯蔵することができるものの全て、例えば、ディーゼル燃料又はその構成成分の何れか1種又は2種以上のような混合物を含む、直鎖及び分枝鎖の脂肪族及び/又は芳香族炭化水素のような炭化水素、トルエンのような芳香族化合物、メタノール、エタノール、ブロパノールのような低級脂肪族アルコールのような脂肪

族化合物を含む酸素化炭化水素並びに尿素及びアンモニア水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) のような窒素系物質を含めるように意味される。

### 【0029】

用語「尿素」は、アンメリド (ammelide)、アンメリン (ammeline)、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、シアン酸アンモニウム、無機酸のアンモニウム塩、ギ酸及び酢酸を含む有機酸のアンモニウム塩、ピウレット、シアヌル酸、イソシアン酸、メラミン及びトリシアノウレアを含有するものを含むその商業的形態の全てに於ける尿素を包含するように意味される。典型的に、尿素の商業的形態は、95%以上の尿素を含有する尿素又はこの純度の尿素を含有する水溶液から本質的になるであろう。

尿素の水溶液は、その溶解度限界まで使用することができる。典型的に、この水溶液には、溶液の重量基準で、約2から約65%の試薬が含有されているであろう。尿素の典型的な濃度は、約25から約50%、例えば、約30から約35%の範囲内である。移動用途のための好ましい濃度は、有利に尿素の沈殿を伴わずに最低の凝固点を示す32.5%の尿素である。

### 【0030】

本発明に従った尿素又は他の試薬は、使用のための最終形態で液体（尿素の場合には水溶液）のような最終形態で製造され、規定された波長範囲内、好ましくは、可視範囲内の放射線に付されたとき蛍光発光する少なくとも1種のトレーサーを含有しているであろう。この蛍光トレーサーは、約200から850ナノメートルの励起波長範囲及び約205から855ナノメートル (nm) の蛍光「出力」範囲によって特徴付けられることが好ましい。この蛍光化合物中に、非干渉官能基（スルホナート、ヒドロキシル、カルボキシラート、アミノ、アミドなど）が存在していてよい。芳香族環が存在していてよい。

### 【0031】

望ましくは、励起波長と蛍光発光波長とは異なっているであろう。この種の一つの好ましい物質の適例は、ローダミンB、CAS第81-88-9号である。この物質は、554 nm (緑色) の波長で励起することができ、580 nm (黄色) で発光する。ローダミン6Gは、530 nm (緑色) で励起され、590 n

m (黄色) の波長で発光する。

#### 【0032】

他の好ましい蛍光化学トレーサーは、1、5-ナフタレンジスルホン酸 (NDA SA) (励起 290 nm、発光 330 nm) であるが、本発明の種々の目的を達成するために、広範囲の種々の蛍光及びその他のトレーサー又はインジケーターを使用することができる。更に他のものは、365 nmで励起したとき 400 nmで発光するピレンテトラスルホン酸 (PTSA) である。

#### 【0033】

このトレーサーは、また、有名なノニルフェノールエトキシラート界面活性剤であってよい。とりわけ蛍光界面活性剤は、オクチルフェノールエトキシラート、ジアルキルフェノールエトキシラート及びアルキルナフチレンエトキシラートのようなものである。望ましいことではないが、ノズルに送られる処理溶液の温度が例外的に高い場合 (この温度は好ましくは 100 °C より下に維持される)、上記のような非常に耐熱性の蛍光界面活性剤が使用されるであろう。勿論、界面活性剤であるものの代わりに、独立の蛍光トレーサーを使用することができる。勿論、界面活性剤が存在する場合、干渉を回避するか又は最小にし、蛍光が区別されるように十分に異なるようにする注意を払わなくてはならない。

#### 【0034】

本発明の多数の目的を達成するために、他の化学トレーサー又はインジケーターを、染料及び遷移金属含有イオン (比色分析) 、NO<sub>x</sub> 処理溶液中で不活性である金属カチオン及びアニオン (装置としてイオン選択性電極で) を含む広範囲の種々の化学薬品から選択することもできる。また、例えば、化学及び応用の更なる説明について、米国特許第 5、132、096 号及び米国特許第 5、277、185 号も参照されたい。2 種又は 3 種以上の示差的トレーサー (分析で区別することができる) を使用することができる。

#### 【0035】

処理溶液の可能な高温度の項目で蛍光トレーサーの選択のために上記の文献がある。高い温度は、上記のエトキシラートのようなトレーサーの分解を起こすであろう。尿素の例で、ときには、混合機内で又はスプレーノズルへの輸送の前の

或る他の点で尿素溶液を沸点よりも上に加熱することが有利になるので、高温度が起り得る一或る場合には、これはプロセス故障のために起こるかもしれない。これは、有効な反応生成物になる、尿素の加水分解を助成するであろう。この温度は、100から300℃のように高いかもしれない。この場合の圧力は、可能であれば、单一相溶液を維持するために十分に上昇させなくてはならない。それで、処理溶液が、排気の中への導入の点に到達する前に、高温度又は強い剪断力に遭遇すると予想されるこれらの場合に於いて、上に同定したもののような高度に耐熱性及び耐剪断性のトレーサーを使用することができる。アルキルフェノールエトキシラートが熱的に安定であり、不活性トレーサーの必要条件を満たす低い温度で、これらの化合物は試薬供給をモニターし及び／又は制御するために適しているであろう。

#### 【0036】

好ましい実施形態に於いて、この組成物は、また、この組成物が、使用する特別の触媒のための汚染物質を含有しないことを保証するために、特別の触媒メーカーによって設計された化学トレーサーを与えるであろう。凍結防止物質及び霧化を増強するためのその他の試薬（例えば、アルキルフェノールエトキシラート等々であってよい界面活性剤）を使用すること、インジェクターを析出物の無いように維持すること等々が有用であろう。また、トレーサーのためのセンサーをタンク内に維持する場合に、センサーをきれいで効率のよい状態に維持するため、洗剤又はその他の試薬を使用することが有用であろう。

#### 【0037】

図1は、本発明を含む好ましい実施形態及びその利点を図解で示す。簡単に言って、ディーゼルエンジン10には、ライン12及びインジェクター13を経て燃料が供給される。エンジンはNO<sub>x</sub>を含有する排気ガスを生成し、排気ガスは排気管20を通過する。尿素溶液は、容器30から1個又は2個以上の32のようなインジェクターにより排気ライン20に供給される。次いで、排気ガスはSCR反応器装置34を通過する。この工程は、好ましくは、他の場合に、分離した装置であるか又はエンジン管理システム（EMS）と一体化していくよいオンボード診断装置（OBD）として知られている、コントローラ40の手段によつ

て制御される。図示しない実施形態に於いて、尿素溶液は、エンジンの排気弁とSCR（選択的接触還元）装置34との間で排気の中に導入される。

#### 【0038】

図1は、供給ライン、例えば、スピルライン33を経て供給への戻りを伴う共通レール31を使用する試薬インジェクターシステムを示す。このシステムは、貯蔵容器30とインジェクター32との間の試薬の連続流を維持している。用語「インジェクター」は、本明細書に於いて、レール31から排気ガスへの尿素溶液の流れを制御することができる全てのデバイスを記載するために使用される。インジェクターは、後で更に詳細に説明するように、高圧デバイス又は低圧デバイスであってよい。

#### 【0039】

とりわけ、低圧デバイスは、内燃機関用途のために液体燃料を注入するために使用される型の機械的アトマイザー、スプレー塗料、音波アトマイザー、微細なスプレーを与えるために複数のオリフィスを含む分散デバイスを有するチューブまで伸びた単純な弁又はピントル制御ノズルのような、市販の低圧液体分布手段の全てである。この型の好ましいインジェクターは、約10から約100psi、例えば、約30から50psiの妥当な高さの圧力で運転されるであろう。高圧装置も使用することができる。空気力ノズルを使用することができるが、これは、装置のコストを下げるために、これを最小の空気で運転することが好ましく、空気は排気を冷却する効果を有する。空気供給もその冷却効果も許容されない設計妥協である状況では、インジェクターを冷却し及び／又は尿素溶液の注入を助けるために、空気を使用することはできない。

#### 【0040】

インジェクターの一つの好ましい形は、1998年10月1日に出願された米国特許出願第09/164、304号、発明の名称「流体冷却インジェクター」に示されている。このインジェクターは、ピントル制御注入オリフィスを有しており、オリフィスの外側に直接衝撃板が設けられており、オリフィスからのスプレーがこの板に当たり、急速に微細に分散されるようになっている。このインジェクター及び他の好ましい形を電気的に運転するために、ソレノイドを使用する

ことができる。開放の頻度及び全ての開放位置の期間の両方を制御することができる。開放時間のパーセントは、便利には0から80%であってよい。頻度は便利には5から30ヘルツであってよい。広範囲の他の値を使用できることが理解されるであろう。インジェクターの制御が、非常に柔軟であり、過渡的エンジン運転条件への迅速な調節を容易にするように非常に迅速であることが、本発明の利点である。

#### 【0041】

特に、低圧インジェクターを使用するとき、排気ガス内の尿素溶液の良好な分配を保証するために、好ましくは、インライン混合手段を使用する。分配は、高濃度の尿素溶液は局在化した冷却を起こし、これは水の小滴又は尿素若しくは熱分解生成物の粒子が残り、次いでSCR触媒に衝突することになるので重要である。一つの適切なデバイスを、プロペラ46として示す。代わりに、有孔体、ミスト除去機、スタティックミキサー、微粒子トラップ又は他の混合能力を有する類似のデバイスを使用することができる。図1は、また、液体又は固体の尿素又は尿素残渣がSCR反応器34内の触媒と接触することに対する保護具として作用するための、排気管20内のベンド21を示す。

#### 【0042】

図1に示す実施形態には、レール圧力センサー35及び圧力調節弁36が含まれている。レール及び戻りライン内の圧力は、コントローラ40によって与えられる制御信号に応答して、弁36及びポンプ37により。加圧ライン31、31'及び31"が、図に於いて、加圧されていない戻りライン33及び33'よりも黒く示されていることが注目される。任意に、過熱した場合に尿素溶液を冷却するか又は環境温度が非常に低いときそれを加熱するために、熱交換器50をライン33内に使用することができる。ポンプ37と容器30との間のライン38及び38'は、必要なとき尿素溶液に攪拌を与える。

#### 【0043】

下記の機能、即ち、試薬レベルの測定、試薬温度の感知、試薬品質の感知、ポンプ、加熱器の1個又は2個以上を実施するために、タンク30の中に流量調節及びセンサーモジュールを収納することが、可能であり、或る場合には望ましい

。この型のモジュールは、1個又は2個以上の電気ハーネスによって適切なコントローラに接続することができる。

#### 【0044】

コントローラ40は、好ましくは、数個の異なったコントローラの必要性を回避し、可能な範囲まで現存する配線ハーネス及びセンサーを利用するため、エンジン10用のEMSと一体化されている。種々のセンサーが示され、種々の運転パラメーターを感知し、感知したパラメーターを表す運転信号を発生する機能を果たす。次いで、運転信号は、コントローラに送られ、コントローラはこれらを参照値と比較し、1個又は2個以上の制御信号を計算し、制御信号を制御される1個又は2個以上のデバイスに送る。

#### 【0045】

図1は、エンジン用のセンサー41、排気ガス温度用のセンサー42、容器30内の尿素レベル用のセンサー43及び戻りライン33内の尿素溶液の温度用のセンサー44を示す。燃料流量、エンジン速度、スロットル位置又はインジェクションシステム設定のような、1個又は2個以上の適切なパラメーターによって表されるようなエンジン負荷は重要なパラメーターであり、これらの一つ又は類似の要因をモニターして、発生するNO<sub>x</sub>の量及び加熱装置への試薬供給の必要性又は排気ガスに供給されるその加水分解生成物を決定することができる。残留NO<sub>x</sub>濃度用のセンサー45のような任意のセンサーを、このようなものが実用的である程度までフィードバック制御するために使用することができる。図は、また、点線で、コントローラに送られる運転信号及び制御されているデバイスに送られる制御信号を示す。

#### 【0046】

システム全体の尿素溶液の温度は、尿素を、固体が沈殿するような程度まで加水分解することが、上昇した温度で十分な時間許容されないような十分に低い値（例えば、約140℃以下）に維持されている。インジェクター32は、或るエンジンについて、排気ガスの温度が始動後に、高負荷で約300から約650℃の範囲内にまで上昇するとき、熱くなる傾向がある。警戒しないと、高温度は、注入の前に尿素の加水分解を起こし、加水分解生成物は、尿素よりも小さいその

溶解度のために沈殿を起こすであろう。本発明は、尿素溶液を容器30からライン31及び33（並びに、制御されるとき付属するライン）を通して連続的に循環させて、インジェクターに冷却を与える。システムを、含まれる温度についての飽和蒸気圧まで加圧するとき、溶液の温度を105℃から130℃まで上昇させることができが、適切な制御で実用的である。スピルラインでの滞留時間は短いので、尿素溶液を、加水分解生成物についての溶解度限界まで達することなく、より高い温度に到達させることができる。所望の温度に到達させるために、補助的加熱手段（図示せず）を、容器30内又は供給若しくは戻りシステム内のどこかに使用することができる。

#### 【0047】

ライン33は、インジェクターのために別の冷却手段を設けた実施形態に於いて削除することができる。試薬品質センサー52は、便利には供給ライン38'に配置される。

#### 【0048】

このセンサー52の正確な特性は、選択した試薬に依存するが、好ましくは、蛍光インジケーターを励起するための適切な色の発光ダイオード及び発せられた光を感知し、受光信号を転換し、それを電気制御信号に転換するためのホトダイオードレシーバを含むであろう。例えば、試薬がローダミンBである場合、例えば、580nmで発光する、ローダミンBを励起するために使用できる、AND社（AND、Inc.）によって製造されたような緑発光ダイオード（典型的に554nm）を使用することができる。

#### 【0049】

他の手順に従って、サンプルをライン38'から取り、分析器52に供給する。蛍光トレーサーを分析する例に於いて、分析器は、その中の光源によって発生する光に対して透明である物質、例えば、紫外線の場合に石英の円筒又はチューブによって特徴付けることができる。この光源は、後で開示されるような蛍光界面活性剤又は他の蛍光トレーサー化合物を励起するために必要な波長で作動するであろう。蛍光化合物を励起する（エネルギーを与える）ために、化学放射線の他の形態を使用することができる。

## 【0050】

光源から90°の角度で、活性化されたサンプルにより又はそれから発せられた蛍光を、トレーサー濃度のアナログとして、それで尿素濃度が例である化学処理濃度のアナログとして、DC電圧、DCアンペア、パルス周波数等々であつてよい信号に変換するトランスデューサーが存在する。変換及びアナログ信号発生のこの方式は、例えば、米国特許第4、992、380号及び同第5、041、386号に開示されている。

## 【0051】

このアナログ信号は、NO<sub>x</sub>還元試薬を供給する装置を制御するために使用されるであろう。このアナログ信号は、また、幾つかの方法で、このようにして分析された化学処理濃度の知的な記録を作るために使用できる。

そして、尿素濃度に対する蛍光トレーサーについての標準濃度を使用することによって、低濃度、過剰供給又は空になるか若しくは流れ遮断に付されることに起因する試薬の不存在について試験するために、システムをプログラムすることができる。適切なインジェクター又はスプレーノズルにポンプ輸送される処理溶液のサンプル（ライン38'内又は他の便利な位置で）を、蛍光強度を作るために必要な波長で励起することができる。このようにして作られたサンプルについての蛍光の強度を、較正標準の既知の強度に対して比較する（例えば、パーセントで）ことができる。次いで、比較によって、処理溶液を、処理剤の濃度の項目で標準物質と比較する方法を決定することができる。このような比較によって、供給速度を活性反応剤（生成物）濃度の観点から、より多く若しくは少なく変えるべきか又はそのままにしておくかを決定することができる。この比較は、間欠的なもの又は連続的なものであつてよい。

## 【0052】

トレーサーの、例えば、100万当たりの部での蛍光トレーサーの濃度は、トレーサーを含有する濃縮化学処理溶液に添加した希釀水のために低下するので、サンプルの蛍光濃度は、標準物質（例えば、1.0 ppmトレーサー）を100%として考えた（取った）とき、比例して低下する。化学処理（有効な試薬）濃度は、同じ方式で変化する。低濃度に注目するとき、流量を比例して増加させる

こと又は流れを停止すること及び異なったNO<sub>x</sub>制御方式に転換することを含む、幾つかの可能な制御回答が存在する。

#### 【0053】

これはまた、蒸留水又は脱イオン水による認可されていない希釈を阻止又は防止するために使用することができる。これはまた、アンモニアの発生のような問題を起こし得る過剰供給を検出することができる。

#### 【0054】

コントローラ40は、数個の異なったコントローラの必要性を回避し、可能な範囲まで現存する配線ハーネス及びセンサーを利用するため、エンジン10用のEMSと一体化させることができる。代わりに、SCRのために必要な特徴を含む専用のコントローラを、専用のセンサーを使用するか又は可能である場合EMSと共有して、使用することができる。種々のセンサーが示され、これは種々の運転パラメーターを感知し、感知したパラメーターを表す運転信号を発生する機能を果たす。次いで、運転信号は、コントローラに送られ、コントローラはこれらを参照値と比較し、1個又は2個以上の制御信号を計算し、制御信号を制御される1個又は2個以上のデバイスに送る。

#### 【0055】

制御信号に応答して、尿素溶液の流量は、それをインジェクター及び/又は供給ラインから取り除くか又はそれを排気ガスの中にSCRのために十分な速度で注入し、排気ガスをSCR反応器に通過させるように制御される。

容器及び/又は供給ライン内の圧力のような他のパラメーターをモニターし、制御を容易にするために使用することができる。これらの制御パラメーターの何れか又は全てを、専用の信号プロセッサーにより又は包括的エンジンパラメーターマップに対する参照の直接的利点を有し得る主エンジン制御装置により処理することができる。

#### 【0056】

好みしい組成物には、使用する場合、希釈水（例えば、脱イオンしていない水）中の硬度と闘うために必要なとき、スケール制御組成物が含有されているであろう。また、適切な流れ及びセンサー上に析出がないことを維持するために、ク

リーナー及び界面活性剤を使用することができる。

【0057】

本発明の基本的な利点は、必要なレベルの高品質の試薬の存在を点検することに加えて、ある種の汚染物質が感知され、蛍光薬品に加えて制御構成の一部を作り得ることである。試薬のレベル及び／又は汚染物質の存在のような他のパラメーターも、蛍光光度法、物理的及び／又は化学的手段によってモニターすることができ、制御を容易にするために使用することができる。例えば、塩素は多数の触媒にとって有害であり、制御の対象を作ることができる。例えば、一つの実施形態は、有害な塩素濃度の存在を検出するためのセンサー、例えば、O R P プローブ（貴金属電極対参照電極の表面上の塩素種の電位を測定する酸化還元電位）を提供する。幾人かのオペレーターは標準試薬を水道水で希釈しようとするかもしれないが、これは重要である。これは、触媒に達する試薬濃度を低下させることに加えて、塩素をそれに与え、おそらくその長期間の機能を損なうであろう。塩素は多くの有害な影響を有するであろう。これは、触媒キャニスターを含む排気システムを腐食し、これは触媒担体を劣化させ、そしてこれは触媒金属の蒸気圧を低下させるであろう。

【0058】

塩素に加えて、可能性のある重要な他の汚染物質は、リン、鉛、ヒ素、亜鉛、硫黄、バナジウム及びセンサーの有効性を低下させるかもしれない油状成分である。

【0059】

好みの実施形態に於いて、尿素溶液の温度維持のために加熱器が設けられる。

【0060】

それで、本発明は、NO<sub>x</sub>還元システムに於ける予め規定された品質のNO<sub>x</sub>還元試薬の存在の保証方法であって、少なくとも1種の蛍光トレーサーの存在のための試薬溶液を試験すること、化学トレーサーの存在を表すセンサー信号を発生すること、このセンサー信号を参照値と比較すること、この比較の結果を表す制御信号を発生すること並びに制御信号に応答して尿素溶液の流量を制御すること

とを含む方法を提供する。

#### 【0061】

好ましい実施形態に於いて、尿素溶液の品質が試験に不合格であった場合、欠陥のある溶液での運転を防止するためにインジェクターを閉じる。この方式で、エンジン又は他の制御システムは、オペレーターに警告を与えることができ、好ましくは、試薬を使用することなく、例えば、排気ガス再循環、エンジンタイミング又はより少ない出力を出すように軽減することにより、エンジン運転を、低いNO<sub>x</sub> レベルを維持するように制御するであろう。このシステムは、好ましくは、オペレーターに出力の潜在的低下を警告し、オペレーターは、正常な運転を再開する前に、試薬を標準試薬で置き換えることを要求されるであろう。このための数個の好ましいロジックダイアグラムを図2から5に示す。

#### 【0062】

一つの実施形態に於ける装置には、規定された波長範囲内の放射線源を含むNO<sub>x</sub>還元試薬品質センサー、NO<sub>x</sub>還元試薬を、SCR反応器を含む排気システムに供給するための供給手段及びNO<sub>x</sub>還元試薬の供給を制御するための、該品質センサーに応答する制御手段が含まれる。

#### 【0063】

本発明に従った組成物には、NO<sub>x</sub>還元のために有効な試薬及び規定された波長範囲内の放射線に付されたとき蛍光発光する化学トレーサーが含まれる。好ましい実施形態に於いて、この組成物は、また、この組成物が、使用する特別の触媒のための汚染物質を含有しないことを保証するために、特別の触媒メーカーによって設計された化学トレーサーを与えるであろう。

#### 【0064】

好ましい実施形態に於いて、貯蔵容器内の尿素についての過度に低い温度によって、溶液の温度を所望の範囲内に維持するために、加熱器が始動されるであろう。この運転方式で、加熱器を作動させるための補助パワー又はバッテリーパワーの利用度をモニターすることも好ましい。十分なパワーが利用できないと決定された場合、インジェクター及び供給ラインは、凍結を回避するために水抜きされるであろう。この方式で、エンジン制御システムは、オペレーターに警告を与

えることができ、好ましくは、試薬を使用することなく、例えば、排気ガス再循環、エンジンタイミング又はより少ない出力を出すように軽減することにより、エンジン運転を、低いNO<sub>x</sub>レベルを維持するように制御するであろう。

#### 【0065】

好ましい運転方式に従って、尿素溶液の品質がモニターされ、それが1個又は2個以上の規準で試験に不合格であった場合、好ましくはインジェクターが停止される。この方式で、エンジン制御システムは、オペレーターに警告を与えることができ、好ましくは、試薬を使用することなく、例えば、排気ガス再循環、エンジンタイミング又はより少ない出力を出すように軽減することにより、エンジン運転を、低いNO<sub>x</sub>レベルを維持するように制御するであろう。SCRシステムを再び運転でき、フルエンジンパワーが回復する前に、異常を修正しなくてはならない。

#### 【0066】

しかしながら、他の実施形態に於いて、戻りライン33及び33'は、使用されないか又は温度維持のための唯一の手段ではない。この実施形態に於いて、空気又はエンジン冷却剤のような熱交換流体を、インジェクターと熱交換接触状態で流すことができる。任意に、この実施形態に於いて、尿素溶液の温度は、尿素溶液がその温度での飽和蒸気圧より高い圧力で維持されている限り、約100℃より高くすることができる。

#### 【0067】

使用されるSCR触媒は、アンモニアの存在下で排出酸化窒素濃度を低下させることができるものである。これらには、例えば、活性炭、木炭若しくは石炭、ゼオライト、酸化バナジウム、酸化タンクスチタン、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、酸化マンガン、酸化クロム、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムのような白金族金属のような貴金属又はこれらの混合物が含まれる。当該技術分野で一般的で且つ当業者によく知られている他のSCR触媒物質を使用することもできる。これらのSCR触媒物質は、典型的に、他の公知の担体を使用することもできるけれども、金属、セラミック、ゼオライト又は均一モノリスのような担体の上に担持されている。

## 【0068】

とりわけ、有用なSCR触媒は、下記のこれらの代表的な先行技術方法である。NO<sub>x</sub>を還元するための選択接触還元は公知であり、種々の触媒試薬を利用している。例えば、ヨーロッパ特許出願WO第210、392号に於いて、Eichholitz及びWeilerは、触媒として、アンモニアの添加と共に活性木炭又は活性石炭を使用する、酸化窒素の接触除去を検討している。米国特許第4、138、469号でKatoら及び米国特許第4、393、031号でHennekeは、所望の接触還元を達成するために、アンモニアの添加と共に、白金族金属及び／若しくはチタン、銅、モリブデン、バナジウム、タンクステンのような他の金属又はこれらの酸化物を使用する、NO<sub>x</sub>の接触還元を開示している。また、220から280℃の作用範囲でV2O5/WO3/TiO2触媒を特定しているEP第487、886号も参照されたい。白金をベースにする他の触媒は、もっと低い、例えば、約180℃以下の運転温度を有するであろう。

## 【0069】

他の接触還元方法は、Knightのカナダ特許第1、100、292号によって開示されており、この特許は、耐火性酸化物上に析出された白金族金属、金及び／又は銀触媒の使用に関する。米国特許第4、107、272号に於いて、Moriらは、アンモニアガスの添加と共に、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、銅及びニッケルのオキシ硫黄、硫酸塩又は亜硫酸塩化合物を使用する、NO<sub>x</sub>の接触還元を検討している。

## 【0070】

多相触媒系に於いて、米国特許第4、268、488号でGingerは、窒素酸化物含有排気を、アンモニアの存在下で、担体上の、硫酸銅のような銅化合物を含む第一触媒並びにバナジウム及び鉄又はタンクステン及び鉄の硫酸塩のような金属組合せを含む第二触媒に曝露することを開示している。

## 【0071】

尿素を導入した排気を、好ましくは、排気を適切に高い温度、典型的に約180℃と約650℃との間、例えば、少なくとも約300℃にしながら、SCR触媒の上に通過させる。この方式で、尿素溶液の加水分解及びガス化のために排気

中に存在する活性種によって、最も有効に酸化窒素の接触還元が助長される。排気には過剰の酸素が含有されているであろう。上記のSCR触媒（これらの開示は、参考して特に組み込まれる）の全てと共に本発明を使用することによって、大量のアンモニア又はアンモニア水の輸送、貯蔵及び取り扱いについての必要性が減少するか又は除かれる。

#### 【0072】

上記の説明は、本発明の実施方法を当業者に教示する目的のためであり、この説明を読んで当業者に明らかになるその自明の修正及び変形の全てを詳述することは意図されない。しかしながら、全てのこのよう自明の修正及び変形は、前記の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲内に含まれることが意図される。この特許請求の範囲は、文脈が特に反対のことを示していない限り、本発明について意図される目的に適合するために有効である全ての配列及び系列に於ける示された成分及び工程をカバーする。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

図1は、本発明の一つの実施形態の基本的コンポーネントを示すフローダイヤグラムであり、ここで、規定された波長範囲内の放射線に応答する化学トレーサーの存在のためのNO<sub>x</sub>還元試薬（例えば、尿素水溶液）を試験するために、センサーが設けられている。

##### 【図2】

図2は、本発明に従った運転の一つの好ましい方式のロジックダイヤグラムである。

##### 【図3】

図3は、本発明に従った運転の一つの好ましい方式のロジックダイヤグラムである。

##### 【図4】

図4は、本発明に従った運転の一つの好ましい方式のロジックダイヤグラムである。

##### 【図5】

図5は、本発明に従った運転の一つの好ましい方式のロジックダイヤグラムである。

【符号の説明】

- 1 0 エンジン
- 1 2 ライン
- 1 3 インジェクター
- 2 0 排気管
- 2 1 ベンド
- 3 0 タンク
- 3 1 加圧ライン
- 3 1' 加圧ライン
- 3 1" 加圧ライン
- 3 3 戻りライン
- 3 3' 戻りライン
- 3 4 S C R反応器
- 3 5 レール圧力センサー
- 3 6 圧力調節弁
- 3 7 ポンプ
- 3 8 ライン
- 3 8' ライン
- 4 0 コントローラ
- 4 1 エンジン用センサー
- 4 2 排気ガス温度用センサー
- 4 3 尿素レベル用センサー
- 4 4 温度用センサー
- 4 5 濃度用センサー
- 4 6 プロペラ
- 5 0 热交換器
- 5 2 試薬品質センサー

[図1]

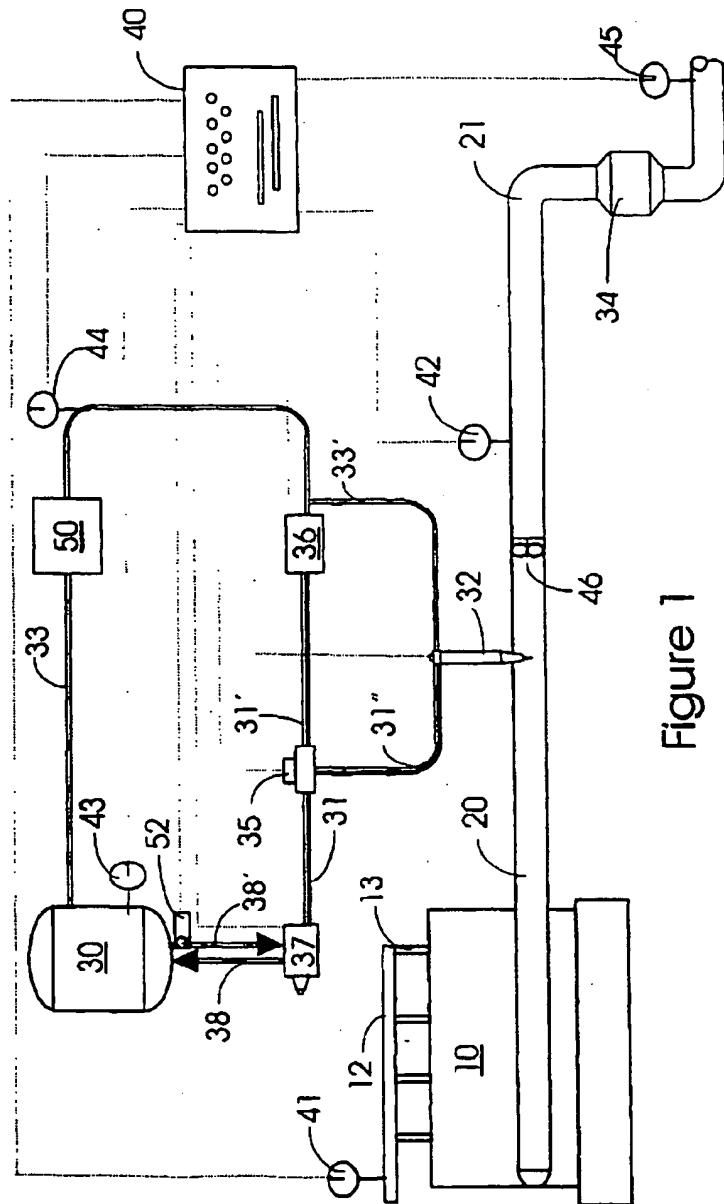
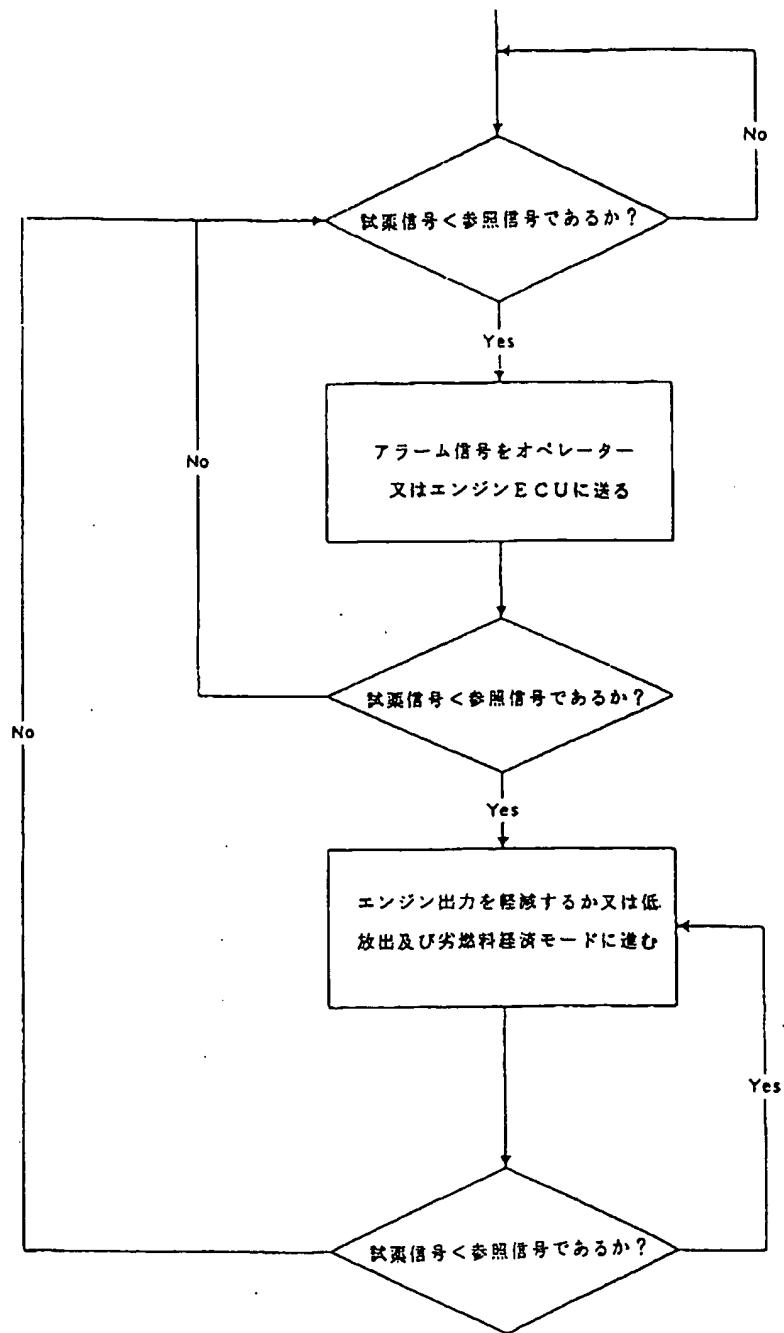
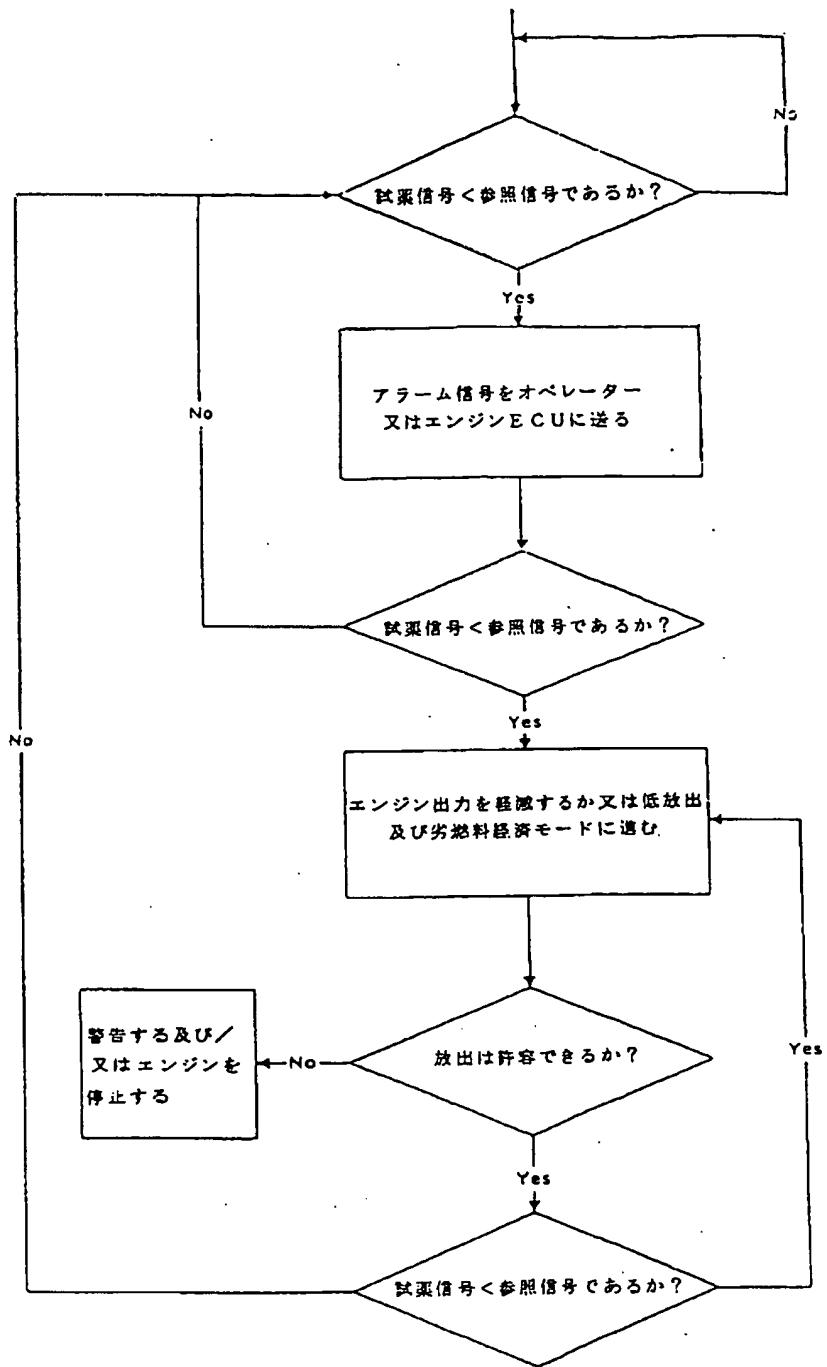


Figure 1

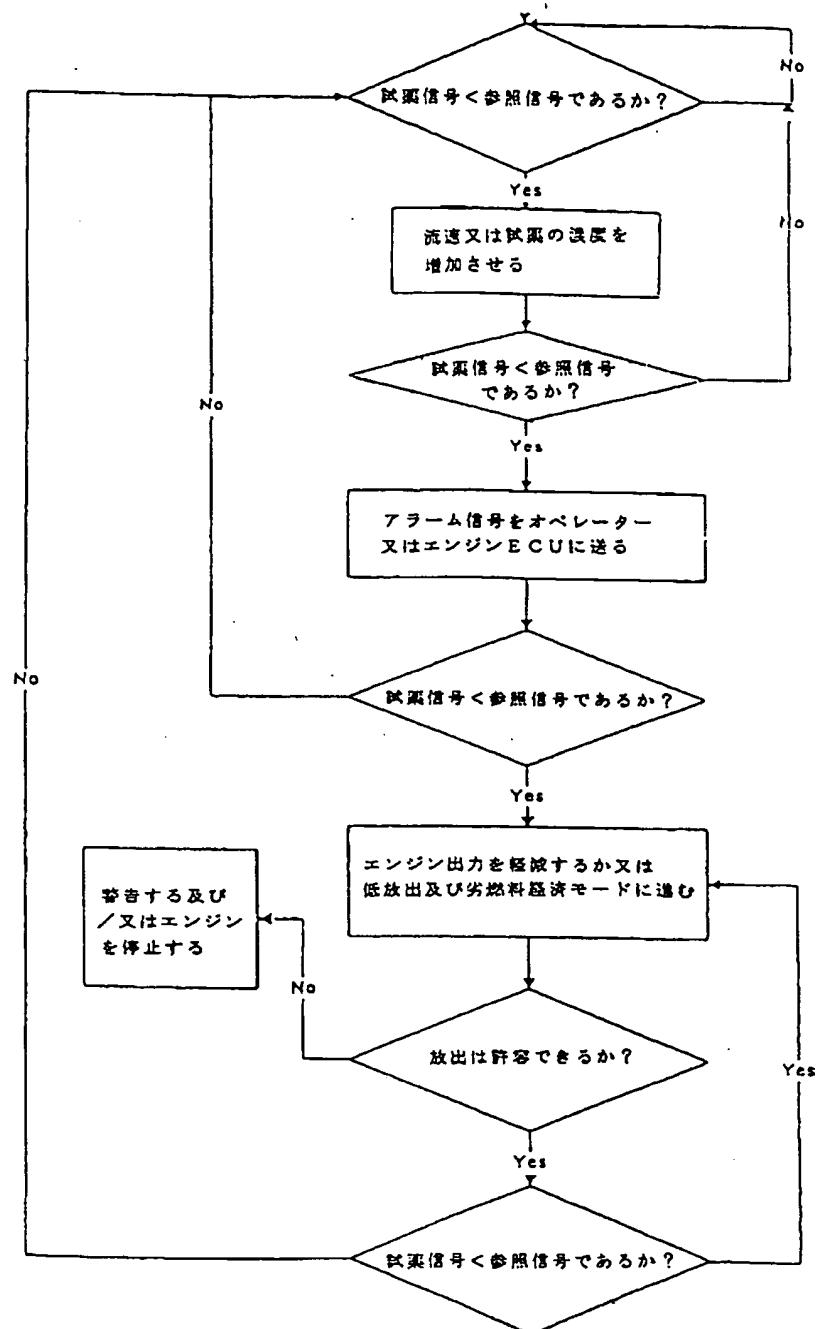
【図2】



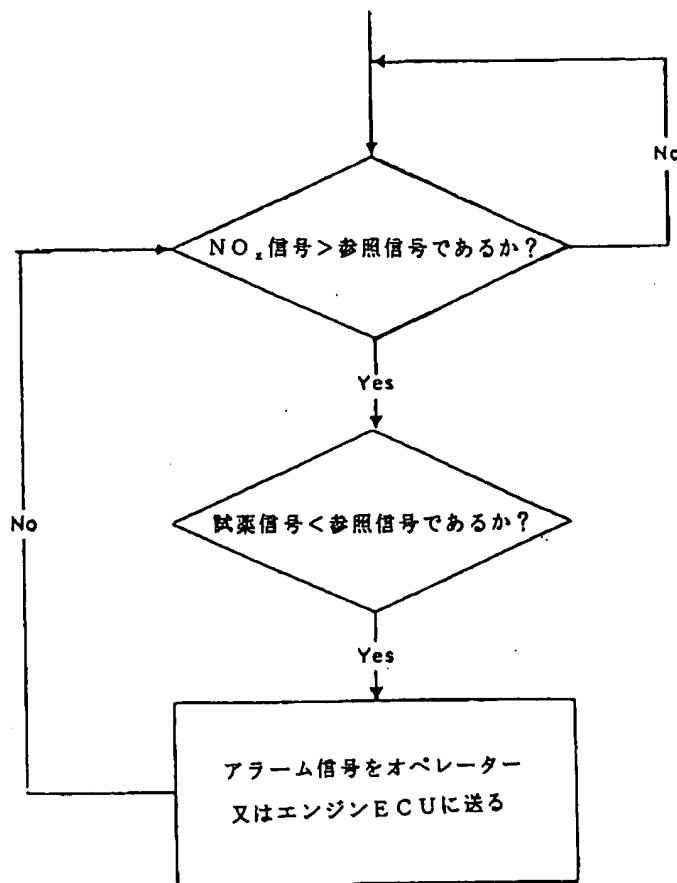
【図3】



【図4】



【図5】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/40111
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : G01N 21/76, 37/00 US CL : 436/43, 50, 55, 56, 108, 164, 166, 172 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 436/43, 50, 55, 56, 108, 164, 166, 172		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Extra Sheet.		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,441,713 A (DUBIN et al) 15 August 1995, see column 14.	13
X	US 5,277,135 A (DUBIN et al) 11 January 1994, see entire document.	13
Y		1-12,14
Y,P	US 6,063,350 A (TARABULSKI et al) 16 May 2000, see entire document.	1-14
Y,P	US 5,976,475 A (PETER-HOBLYN et al) 02 November 1999, see entire document.	1-14
Y,P	US 5,968,464 A (PETER-HOBLYN et al) 19 October 1999, see entire document.	1-14
Y,P	US 5,809,775 A (TARABULSKI et al) 22 September 1999, see entire document.	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may draw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 SEPTEMBER 2000		Date of mailing of the international search report 18 OCT 2000
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer  DEBORAH THOMAS ARLEN SODERQUIST Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)\*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/40111
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	US 5,809,774 (PETER-HOBLYN et al) 22 September 1999, see entire document.	1-14
Y	T. Morimune et al, "Study of Catalytic Reduction of NO <sub>x</sub> in Exhaust Gas from a Diesel Engine" Experimental Thermal and Fluid Science 1998, Vol. 18, pages 220-230, see entire document.	1-14
Y	WO 97/36676 A (CLEAN DIESEL TECHNOLOGIES, INC.) 09 October 1997, see entire document.	1-14
Y	H. T. Hug et al, "Off-Highway Exhaust Gas After-Treatment: Combining Urea-SCR, Oxidation Catalysis and Traps" Soc. Automot. Eng., SP 1993, Vol. SP-943, pages 143-154, see entire document.	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US00/40111
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)		
This international report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:		
1.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.:	because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.:	because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	<input type="checkbox"/> Claims Nos.:	because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)		
This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:		
Please See Extra Sheet.		
1.	<input type="checkbox"/> As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.	
2.	<input checked="" type="checkbox"/> As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.	
3.	<input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:	
4.	<input type="checkbox"/> No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:	
Remark on Protest		<input type="checkbox"/> The additional search fees were accompanied by the applicant's protest. <input type="checkbox"/> No protest accompanied the payment of additional search fees.

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet(1)) (July 1998)\*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US0040111
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b> Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used): STN search in REGISTRY and CA files. search terms: urea, nitrogen dioxide, nox, no2, reduc?, eliminat?, cataly?, scr, nh2cooh2, fluoresc?, tracer, tracer, label?, mark?, aqueous, solution, mixture, engine, temper?, quality</p> <p><b>BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION WAS LACKING</b> This ISA found multiple inventions as follows: This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid. Group I, claim(s) 1-5, drawn to a method of assuring the presence of a nitrogen oxides reducing reagent. Group II, claim(s) 7-11, drawn to a method for assuring the correct dosage of a nitrogen oxides reducing agent. Group III, claim(s) 12, drawn to an apparatus for assuring the presence of a nitrogen oxides reducing agent. Group IV, claims 13-14, drawn to a composition for assuring the presence of a nitrogen oxides reducing agent. The inventions listed as Groups I-IV do not relate to a single inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: the special technical feature is the presence of the tracer in the reagent composition which is clearly anticipated by the cited Dubio references (US 5,277,135 and 5,441,713).</p>		

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	マーク(参考)	
F 0 1 N	3/00		F 0 2 D	21/08	3 0 1 Z 3 G 3 0 1
	3/20			41/04	3 0 5 A 4 D 0 0 2
	3/24				3 6 0 A 4 D 0 4 8
				41/14	3 1 0 Z
F 0 2 D	21/08	3 0 1		45/00	3 0 1 A
	41/04	3 0 5			3 0 1 G
		3 6 0			3 1 0 Z
	41/14	3 1 0	G 0 1 N	21/78	C
	45/00	3 0 1		31/00	H
		3 1 0		31/10	
G 0 1 N	21/78		B 0 1 D	53/36	1 0 1 A
	31/00			53/34	1 2 9 E
	31/10				Z A B

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(72)発明者 リン, メイシャン リンダ  
アメリカ合衆国イリノイ州 60540 ナバービル ウェアリー ロード 8エス325  
(72)発明者 タラバルスキー, セオドール ジェイ  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 10509  
ブリュースター オールド ミルタウン  
ロード (番地なし)

F ターム(参考) 2G042 AA10 BB07 CA01 CB01 DA07  
DA08  
2G054 AA01 CA06 EA03  
3G084 AA01 AA04 BA01 BA09 BA13  
BA15 BA20 BA24 BA33 DA10  
DA27 DA28 EA11 EB01 EB22  
FA10 FA13 FA18 FA26 FA27  
FA33 FA38  
3G091 AA02 AA04 AA06 AA11 AA12  
AA17 AA18 AA28 AB05 BA14  
BA21 BA31 CA13 CA17 CA27  
CB03 CB08 DB10 EA01 EA03  
EA07 EA08 EA17 EA33 FB10  
GA06 GB01W GB01X GB05W  
GB06W GB07W GB09X GB10W  
GB10X GB17X HA36 HA37  
HB03 HB05  
3G092 AA01 AA02 AA06 AA09 AA13  
AA17 AB02 AB03 AB20 AC05  
AC10 BA01 BA04 BA06 BB01  
BB06 DC01 DC09 DC10 DC14  
DC15 DF02 EA07 EA11 EA28  
EA29 FA17 FA20 FB05 FB06  
FB07 GA14 HA06Y HA06Z  
HA11Y HA11Z HB01Y HB01Z  
HD01Y HD01Z HD04Y HD04Z  
HE01Y HE01Z  
3G301 HA01 HA02 HA04 HA06 HA13  
HA15 HA26 JA25 JA33 JB07  
JB08 JB09 JB10 LA01 LA03  
LB01 LB11 MA01 MA11 MA18  
NE11 NE12 NE15 PA11B  
PA11Z PA17B PA17Z PD01B  
PD01Z PD11B PD11Z PE01B  
PE01Z  
4D002 AA12 AC10 BA06 BA12 BA13  
CA01 CA07 CA13 DA07 DA56  
DA57 GA02 GA03 GB03 GB05  
GB08 GB20  
4D048 AA06 AB02 AC03 DA02 DA09